

63-95448, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL  
HAVING IMPROVED LIGHTFASTNESS OF DYE IMAGE; SHUJI KIDA, et al., G03C  
\*33; G03C 7\*26

63-95448

L3: 5 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve lightfastness of magenta dye image, without generating  
auxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least  
one of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to  
the titled material.

CONSTITUTION: The titled material comprises at least one of the magenta

63-95448

L3: 5 of 14

Coupler shown by formula I and at least one of the compd. shown by formula  
II. In formula I, Z is a nonmetal atomic group necessary for forming a  
nitrogen contg. heterocyclic ring, X is hydrogen atom or a group capable of  
releasing by reacting with an oxidant of a color developing agent, R is  
hydrogen atom or a substituent. In formula II, R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl,  
alkenyl, aryl or arylsulfonyl group, etc., R.sub.2 is a group capable of  
substituting to a benzene ring, (m) is an integer of 0.approx.4, R.sub.3 and  
R.sub.4 are each hydrogen atom, alkyl or a hydrocarbon group having a  
cross-linking bond, etc. Thus, the lightfastness of the magenta dye image is  
improved.

## ⑪ 公開特許公報(A)

昭63-95448

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>G 03 C 7/38  
7/26

識別記号

庁内整理番号

7915-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

⑭ 発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特 願 昭61-241745

⑯ 出 願 昭61(1986)10月11日

⑰ 発 明 者	木 田 修 二	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	金 子 豊	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者	門 倉 健 二	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑳ 発 明 者	古 本 真 澄	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉑ 発 明 者	益 田 功 策	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉒ 出 願 人	コニカ株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
㉓ 代 理 人	弁理士 市之瀬 宮夫		

## 明 細 書

## 一般式 [I]

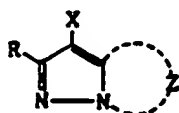
## 1. 発明の名称

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

下記一般式 [M-I] で表わされるマゼンタカラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

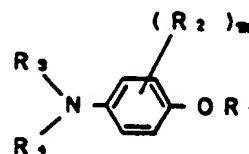
一般式 [M-I]



〔式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。〕

Xは水素原子または同色調発主基の置換体との反応により生成しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。〕



〔式中、R<sub>1</sub>はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R<sub>2</sub>はベンゼン環に置換可能な基を表わす。mは0~4の整数を表わす。mが2以上のとき、R<sub>2</sub>は同一であっても異なってもよく、R<sub>2</sub>同士で環を形成してもよく、R<sub>2</sub>と-OR<sub>1</sub>とで環を形成してもよい。R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基又は有機炭化水素基を表わす。但し、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は同時に水素原子となることはない。〕

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は形成される色素画像が熱や光に対して

安定で、しかもステインの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

#### 【発明の背景】

ハロゲン化銀写真感光材料より得られる色素画像は、長時間光に晒されても、高温、高湿下に保存されても変色しないことが望まれ、また、ハロゲン化銀写真感光材料の未見色部が光や熱で黄変（以下、Y-ステインと称する）しないものが望まれている。

マゼンタ色素画像形成用のカプラーとしては例えばピラソロン、ピラソロベンズイミダゾール、ピラソロトリアゾールまたはインダソロン系カプラーが知られている。

しかしながら、マゼンタカプラーの場合、未見色部の熱によるY-ステイン、色素画像部の光による褪色がイエローカプラーやシアンカプラーに比べて極めて大きくしばしば問題となっている。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されているカプラーは、1, 2-ピラソロ-5-オン類である。この1, 2-ピラソロ-5-オン類のマ

ゼンタカプラーから形成される色素は550nm付近の主吸収以外に、430nm付近の副吸収を有していることが大きな問題であり、これを解決するために種々の研究がなされてきた。

例えば米国特許 2,343,703号、英国特許第 1,059,994号等に記載されている1, 2-ピラソロ-5-オン類の3位にアニリノ基を有するマゼンタカプラーは上記副吸収が小さく、特にプリント用カラー画像を得るために有用である。

しかし、上記マゼンタカプラーは、画像保存性、特に光に対する色素画像の堅牢性が著しく劣っており、未見色部のY-ステインが大きいという欠点を有している。

上記マゼンタカプラーの430nm付近の副吸収を減少させるための別の手段として、英国特許 1,047,612号に記載されているピラソロベンズイミダゾール類、米国特許 3,770,447号に記載のインダソロン類、また同 3,725,087号、英国特許 1,252,416号、同 1,334,515号に記載の1H-ピラソロ〔5, 1-c〕-1, 2, 4-トリアゾール型カ

プラー、特開昭 59-171956号、リサーチ・ディスクローチャー No.24,531に記載の1H-ピラソロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾール型カプラー、リサーチディスクローチャー No.24,626に記載の1H-ピラソロ〔1, 5-c〕-1, 2, 3-トリアゾール型カプラー、特開昭 59-162548号、リサーチ・ディスクローチャー No.24,531に記載の1H-イミダゾ〔1, 2-b〕-ピラソール型カプラー、特開昭 60-43659号、リサーチ・ディスクローチャー No.24,230に記載の1H-ピラソロ〔1, 5-b〕ピラソール型カプラー、特開昭 60-33552号、リサーチ・ディスクローチャー No.24,220に記載の1H-ピラソロ〔1, 5-d〕テトラゾール型カプラー等のマゼンタカプラーが提案されている。これらの内、1H-ピラソロ〔5, 1-c〕-1, 2, 4-トリアゾール型カプラー、1H-ピラソロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾール型カプラー、1H-ピラソロ〔1, 5-c〕-1, 2, 3-トリアゾール型カプラー、1H-イミダゾ〔1, 2-b〕ピラソ-

ール型カプラー、1H-ピラソロ〔1, 5-d〕ピラソール型カプラーおよび1H-ピラソロ〔1, 5-d〕テトラゾール型カプラーから形成される色素は、430nm付近の副吸収が前記の3位にアニリノ基を有する1, 2-ピラソロ-5-オン類から形成される色素に比べて著しく小さく色再現上好ましく、さらに、光、熱、湿度に対する未見色部のY-ステインの発生も極めて小さく好ましい特点を有するものである。

しかしながら、これらのカプラーから形成されるアゾメチン色素の光に対する堅牢性は著しく低く、その上、前記色素は光により変色し易く、特にプリント系ハロゲン化銀カラー写真感光材料の性能を著しく損なうものである。

また、特開昭 59-125732号には、1H-ピラソロ〔5, 1-c〕-1, 2, 4-トリアゾール型マゼンタカプラーに、フェノール系化合物、または、フェニルエーテル系化合物を併用することにより、1H-ピラソロ〔5, 1-c〕-1, 2, 4-トリアゾール型マゼンタカプラーから得られ

るマゼンタ色素顔料の光に対する堅牢性を改良する技術が提案されている。しかし上記技術においても、前記マゼンタ色素顔料の光に対する褪色を防止するには未だ十分とはいえず、しかも光に対する変色を防止することはほとんど不可能であることが認められた。

また、特開昭61-72246号には、ピラゾロアゾール型マゼンタカブラーに、アミン系化合物を併用することにより、ピラゾロアゾール型マゼンタカブラーより得られるマゼンタ色素顔料の光に対する褪色を防止すると同時に、光に対する変色を防止する技術が示されている。

上記技術においては、確かにマゼンタ色素顔料の光に対する変色を防止する効果は著しいものがあるが、光に対する褪色を防止する効果は未だ不十分であり、より一層の改良が望まれている。

#### 〔発明の目的〕

本発明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色素の耐吸収がなく、マゼンタ色素顔料の光に対する堅牢性が著しく改良されたハロゲン化銀写真感

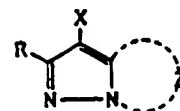
光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、光、湿度に対して未見色部のY-ステインの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

#### 〔発明の構成〕

本発明の上記目的は、ハロゲン化銀写真感光材料に下記一般式〔M-I〕で表わされるマゼンタカブラーの少なくとも1つおよび下記一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せしめることによって達成される。

#### 一般式〔M-I〕

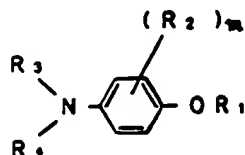


式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により脱離しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。

#### 一般式〔I〕



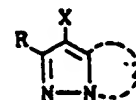
式中、R<sub>1</sub>はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R<sub>2</sub>はベンゼン環に置換可能な基を表わす。mは0~4の数値を表わす。mが2以上のとき、R<sub>2</sub>は同一であっても異なってもよく、R<sub>2</sub>同志で環を形成してもよく、R<sub>2</sub>と-OR<sub>1</sub>とで環を形成してもよい。R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基又は有機炭化水素基を表わす。但し、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は同時に水素原子となることはない。

以下に説明する。

#### 〔発明の具体的構成〕

本発明に係る前記一般式〔M-I〕

#### 一般式〔M-I〕



で表わされるマゼンタカブラーに於いて、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子又は発色現像主薬の酸化体との反応により脱離しうる基を表わす。

又Rは水素原子又は置換基を表わす。

Rの表わす置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、

アリアルオキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリアルオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリアルオキシカルボニル、ヘテロ環チオの各基、ならびにスピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基等も挙げられる。

Rで表わされるアルキル基としては、炭素数1-32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

Rで表わされるアリアル基としては、フェニル基が好ましい。

Rで表わされるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリアルカルボニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリアルスルホニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるアルキルチオ基、アリアルチオ基におけるアルキル成分、アリアル成分は上記R

イル基、アリアルスルファモイル基等；

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリアルカルボニルオキシ基等；

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリアルカルバモイルオキシ基等；

ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリアルウレイド基等；

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリアルスルファモイルアミノ基等；

ヘテロ環基としては5-7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等；

ヘテロ環オキシ基としては5-7員のヘテロ環を有するものが好ましく、例えば3, 4, 5, 8-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-プエニルテトラゾール-5-オキシ基等；

ヘテロ環チオ基としては、5-7員のヘテロ環チオ基が好ましく、例えば2-ピリグレルチオ基、

で表わされるアルキル基、アリアル基が挙げられる。

Rで表わされるアルケニル基としては、炭素数2-32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3-12、特に5-7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

Rで表わされるシクロアルケニル基としては、炭素数3-12、特に5-7のものが好ましい。

Rで表わされるスルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基等；

スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基等；

ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリアルオキシホスホニル基、アリアルホスホニル基等；

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基等；

カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリアルカルバモイル基等；

スルファモイル基としてはアルキルスルファモ

2-ベンゾチアゾリルチオ基、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ基等；

シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；

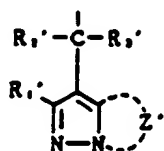
イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；

スピロ化合物残基としてはスピロ〔3, 3〕ヘプタン-1-イル等；

有機炭化水素化合物残基としてはビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-1-イル、トリシクロ〔3, 3, 1, 1<sup>'''</sup>〕デカン-1-イル、7, 7-ジメチル-ビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Xの表わす発色現像主薬の酸化物との反応により生成しうる基としては、例えばハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）及びアルコキシ、アリアルオキシ、ヘテロ環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボ

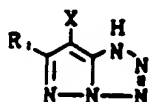
ニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキ  
ルオキシリルオキシ、アルコキシオキシリルオキ  
シ、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロ環チオ、  
アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミ  
ノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素ヘ  
テロ環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリ  
ールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、



(R<sub>1</sub>' は前記 R と同様であり、Z' は前記 Z と同  
様であり、R<sub>1</sub>' 及び R<sub>2</sub>' は水素原子、アリール  
基、アルキル基又はヘテロ環基を表わす。) 等の  
各基が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子、  
特に塩素原子である。

又 Z 又は Z' により形成される含窒素複素環と  
しては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリア  
ゾール環又はテトラゾール環等が挙げられ、前記  
環が有してもよい置換基としては前記 R について

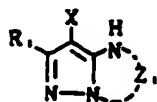
一般式 [M-III]



前記一般式 [M-I] ~ [M-III] において R<sub>1</sub>  
、R<sub>2</sub> 及び X は前記 R 及び X と同様である。

又、一般式 [M-I] の中でも好ましいのは、  
下記一般式 [M-IV] で表わされるものである。

一般式 [M-IV]



式中 R<sub>1</sub>、X 及び Z は一般式 [M-I] におけ  
る R、X 及び Z と同様である。

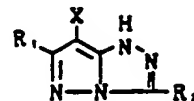
前記一般式 [M-I] ~ [M-IV] で表わされ  
るマゼンタカブラーの中で特に好ましいものは一  
般式 [M-I] で表わされるマゼンタカブラーで  
ある。

前記複素環上の置換基 R 及び R<sub>1</sub> として最も好  
ましいのは、下記一般式 [M-V] により表わさ  
れるものである。

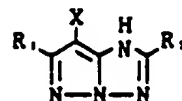
述べたものが挙げられる。

一般式 [M-I] で表わされるものは更に具体  
的には例えば下記一般式 [M-II] ~ [M-VI]  
により表わされる。

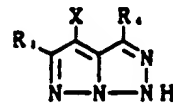
一般式 [M-II]



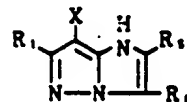
一般式 [M-III]



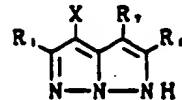
一般式 [M-IV]



一般式 [M-V]



一般式 [M-VI]



一般式 [M-VII]



式中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>1</sub>' はそれぞれ前記 R と同様  
である。

又、前記 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>1</sub>' の中の 2 つ例えば  
R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> は結合して飽和又は不飽和の環 (例え  
ばシクロアルカン、シクロアルケン、ヘテロ環)  
を形成してもよく、更に該環に R<sub>1</sub>' が結合して有  
機炭化水素化合物残基を形成してもよい。

一般式 [M-VII] の中でも好ましいのは、

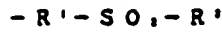
(i) R<sub>1</sub> ~ R<sub>1</sub>' の中の少なくとも 2 つがアルキ  
ル基の場合、(ii) R<sub>1</sub> ~ R<sub>1</sub>' の中の 1 つ例えば  
R<sub>1</sub>' が水素原子であって、他の 2 つ R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> が  
結合して炭素炭素原子と共にシクロアルキルを形  
成する場合、である。

更に (i) の中でも好ましいのは、R<sub>1</sub> ~ R<sub>1</sub>'  
の中の 2 つがアルキル基であって、他の 1 つが水  
素原子又はアルキル基の場合である。

又、一般式 [M-I] における Z により形成さ

れる環及び一般式〔M-X〕におけるZ, により形成される環が有してもよい置換基、並びに一般式〔M-II〕～〔M-IV〕におけるR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>としては下記一般式〔M-X〕で表わされるものが好ましい。

一般式〔M-X〕



式中R' はアルキレン基を、R' はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表わす。

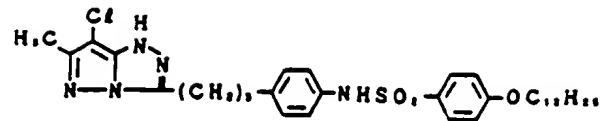
R' で表されるアルキレン基は好ましくは直鎖部分の炭素数が2以上、より好ましくは3ないし6であり、直鎖、分岐を問わない。

R' で表されるシクロアルキル基としては5～6員のもの好ましい。

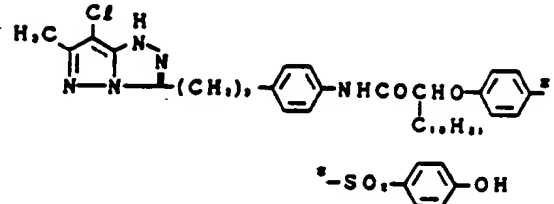
以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000

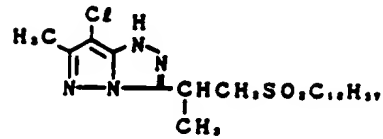
1



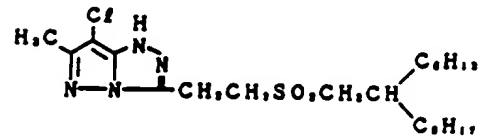
2



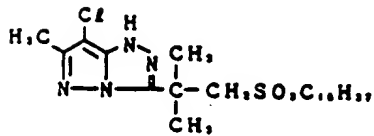
3



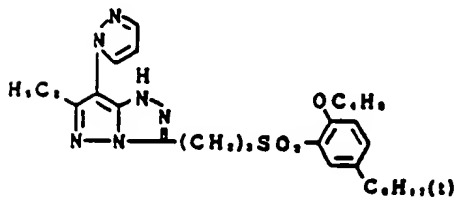
4



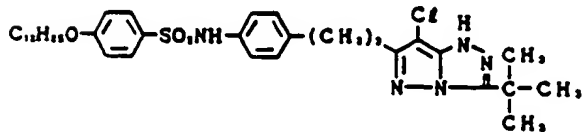
5



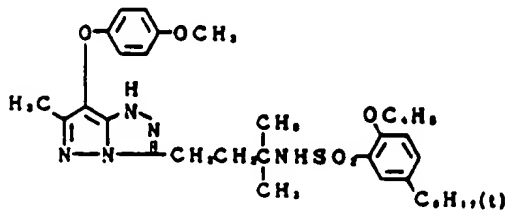
6



7



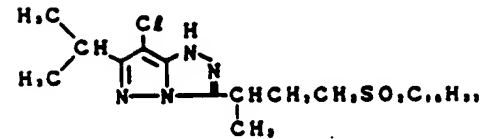
8



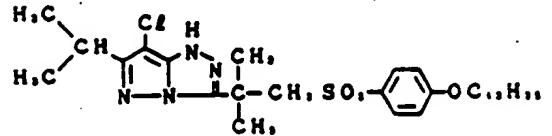
9



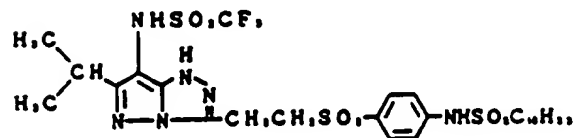
10



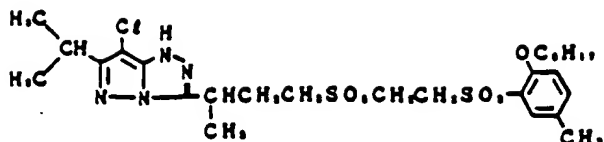
11



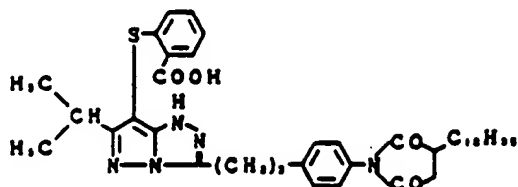
12



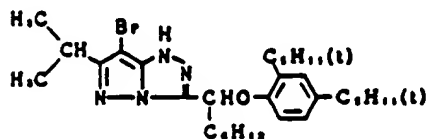
13



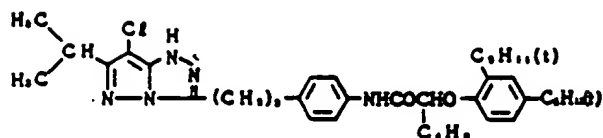
14



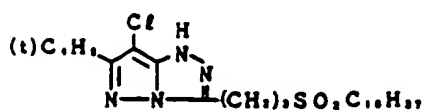
15



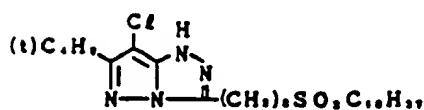
16



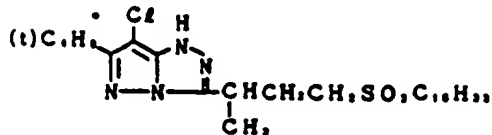
21



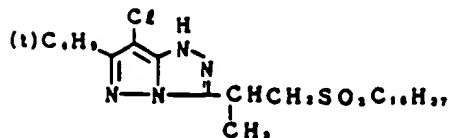
22



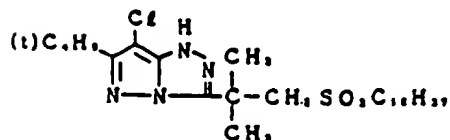
23



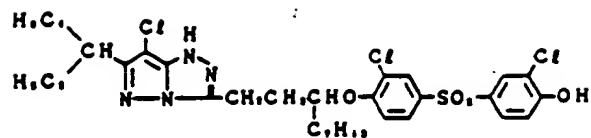
24



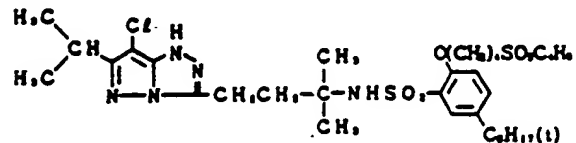
25



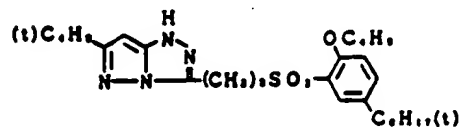
17



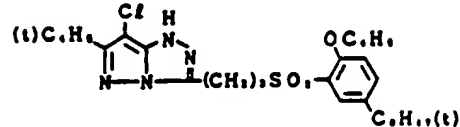
18



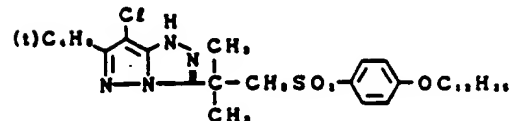
19



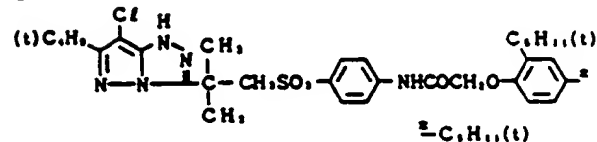
20



26

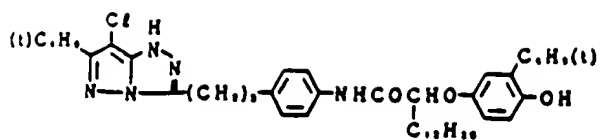


27

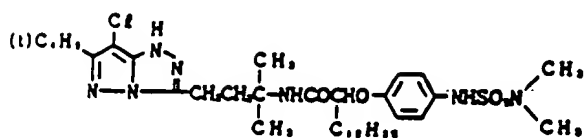


以該白  
28

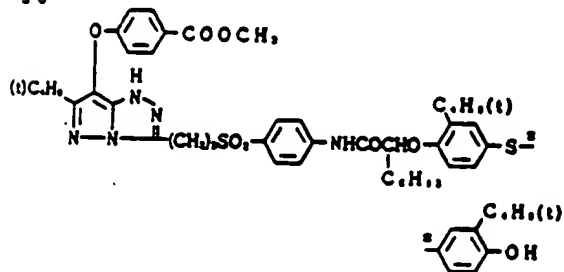
28



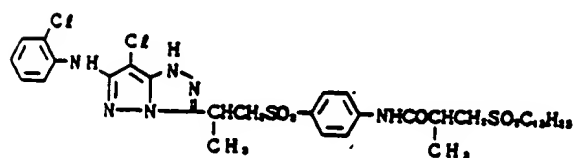
29



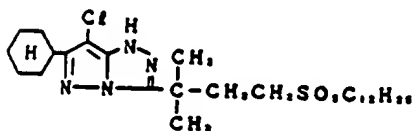
30



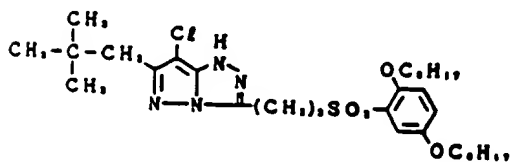
31



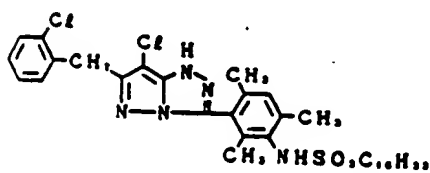
36



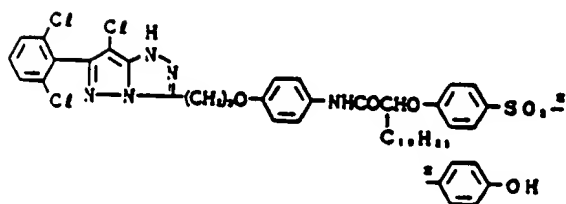
37



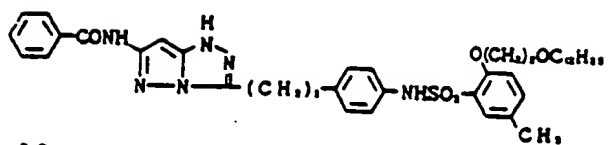
38



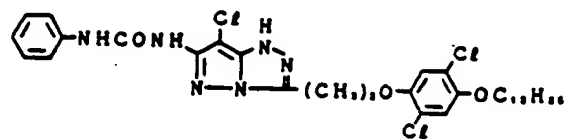
39



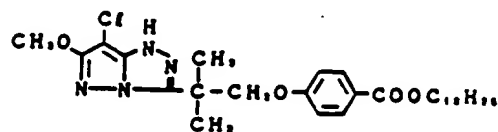
32



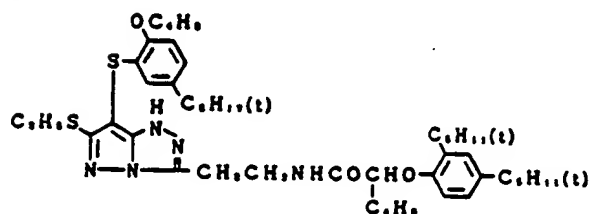
33



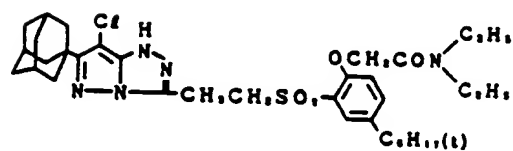
34



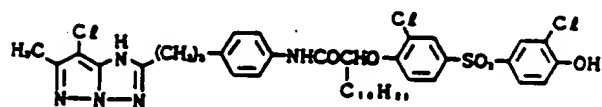
35



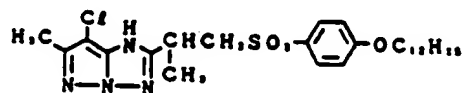
40



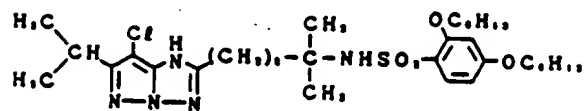
41



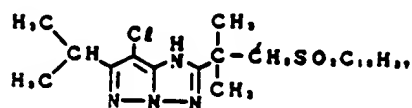
42



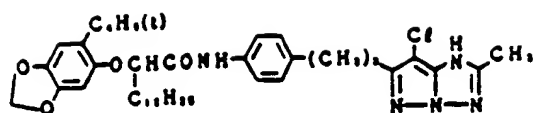
43



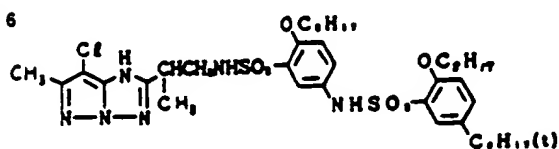
44



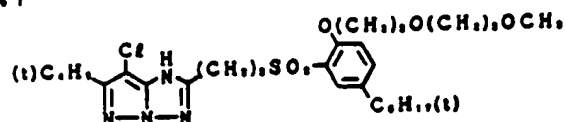
45



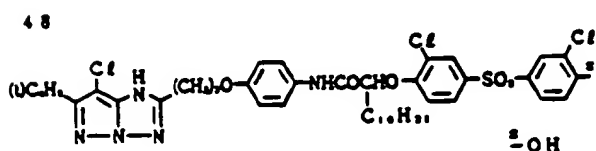
46



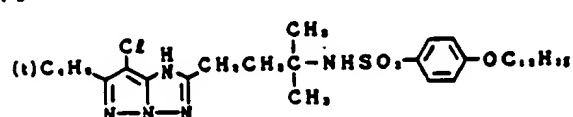
47



48



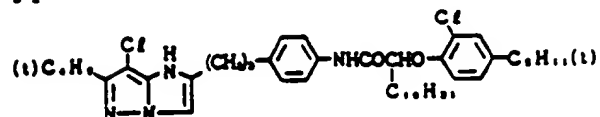
49



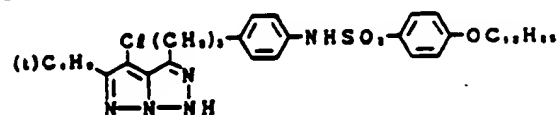
50



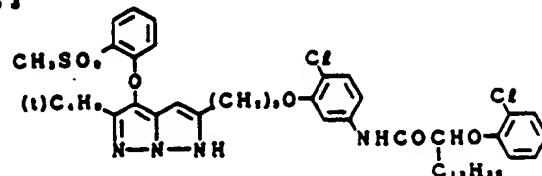
51



52



53

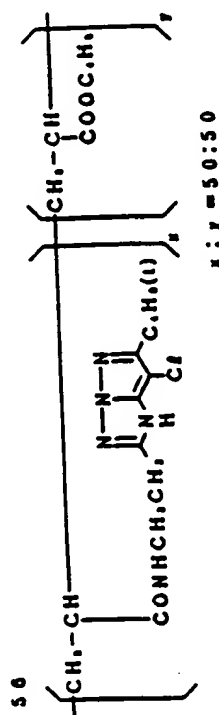
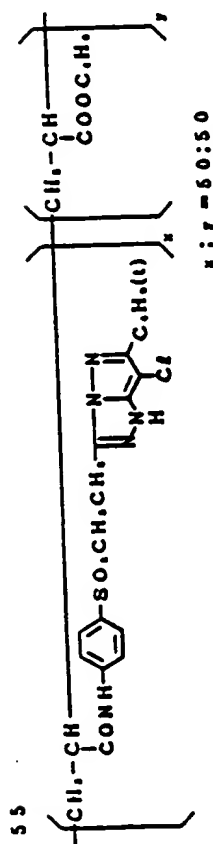


54



以上の本発明に係るマゼンタカプラーの代表的  
具体例の他に、本発明に係るマゼンタカプラーの  
具体例としては特開昭 61-9791号明細書の第66  
頁～122頁に記載されている化合物の中でNo. 1  
～4, 6, 8～17, 19～24, 26～43,  
45～59, 61～104, 106～121, 123～  
162, 164～223で示されるマゼンタカプラーを  
挙げる事ができる。

以上を以て  
白



前記一般式〔M-1〕で表わされるマゼンタカブラー（以下、本発明のマゼンタカブラーという）はジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサィアティ（Journal of the Chemical Society）、パーキン（Perkin）I（1977）、2047~2052、米国特許 3,725,087号、特開昭59-99437号、同58-42045号、同59-182548号、同59-171956号、同60-33552号、同60-43659号、同60-172982号及び同60-190779号等を参考にして当業者ならば容易に合成することができる。

本発明のマゼンタカブラーは通常ハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-3}$ モル~1モル、好ましくは $1 \times 10^{-3}$ モル~ $8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

また本発明のマゼンタカブラーは他の種類のマゼンタカブラーと併用することもできる。

本発明者等は、鋭意検討の結果、本発明の一般式〔M-1〕で表わされるマゼンタカブラーと共に、本発明の一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本発明のマゼン

タカブラーから得られるマゼンタ色素画像の光に対する安定性が飛躍的に向上する事を見出したのである。

以後、特に断わりのない限り本発明に係る前記一般式〔I〕で示される化合物は、本発明に係るマゼンタ色素画像安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカブラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素画像安定化剤はマゼンタ色素画像の光による退色防止効果を有している。

一般式〔I〕で表わされる化合物について説明する。

一般式〔I〕において、 $R_1$ で表わされるアルキル基は炭素数1~24の直鎖または分岐鎖のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、i-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、i-オクチル基、ペンシル基等）が好ましい。

$R_1$ で表わされるシクロアルキル基は炭素数5~24のシクロアルキル基（例えばシクロペンチ

ル基、シクロヘキシル基等）が好ましい。

$R_1$ で表わされるアルケニル基は炭素数3~24のアルケニル基（例えばアリル基、2,4-ペンタジエニル基等）が好ましい。

$R_1$ で表わされるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

$R_1$ で表わされる複素環基としては例えばピリッル基、イミダゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

$R_1$ で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

$R_1$ で表わされる有機炭化水素基としては例えばビスクロ〔2,2,1〕ヘプタリル基等が挙げられる。

$R_1$ で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基としては例えばフェニルスルホニル基等が挙げられる。

$R_1$ で表わされるこれらの各基はさらに置換基

を有するものも含み、例えばアルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アミノ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられ、アルキル基以外の $R_1$ で表わされる基の置換基としては上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

$R_1$ として好ましいものはアルキル基である。

一般式〔I〕において、 $R_2$ で表わされるベンゼン環に置換可能な基は、代表的なものとしてハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基（例えばアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等）、ウレイド基（例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド基等）、

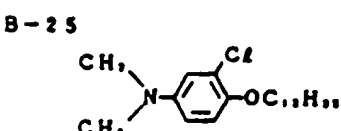
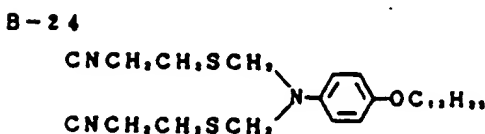
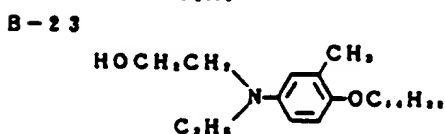
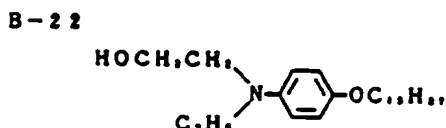
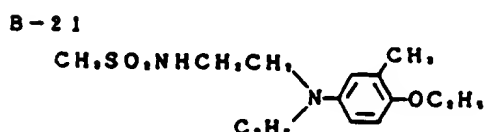
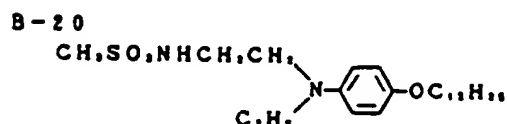
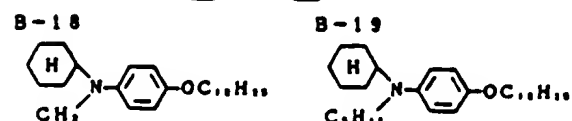
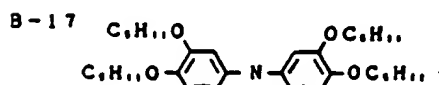
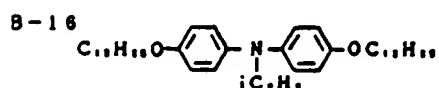
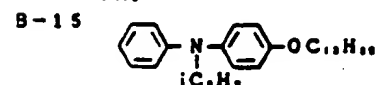
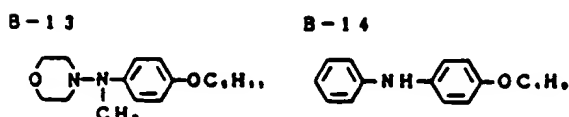
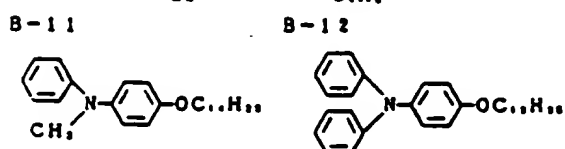
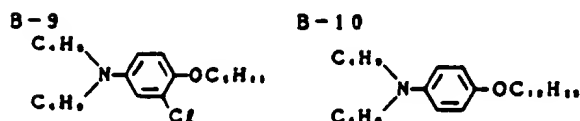
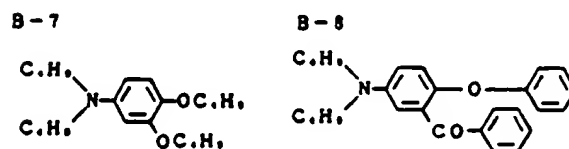
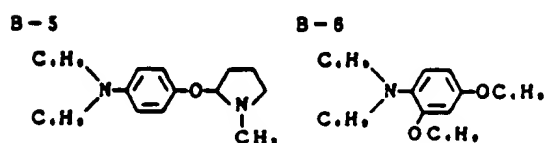
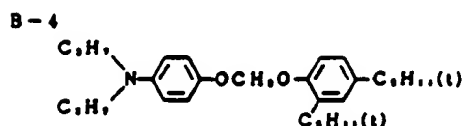
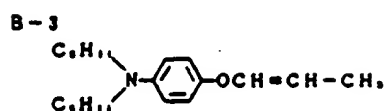
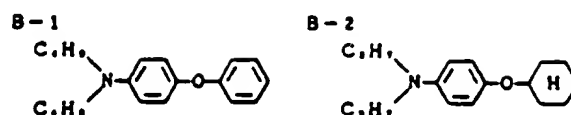
スルファモイル基（例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等）、アミノ基（置換アミノ基を含む）、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基等が挙げられるが、これらのうち  $R_2$  として好ましいものはハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基である。 $R_2$  で表わされる基はさらに置換基を有していてもよい。

$n$  は 0~4 の整数を表わすが、好ましくは 0~2 である。 $n$  が 2 以上のとき、 $R_2$  は同一であっても異なってもよく、 $R_2$  同士で環を形成してもよい。また  $R_2$  は  $-OR_1$  と結合して環を形成してもよい。

$R_3$  及び  $R_4$  で表わされるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、有機炭化水素基としては、 $R_1$  で挙げたと同様の基が挙げられる。 $R_3$  及び  $R_4$  の好ましくはアルキル基、アリール基である。

以下に一般式 [I] で表わされる化合物である本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の代表例を示すが、これらに限定されるものではない。

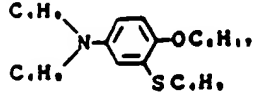
<例示化合物>



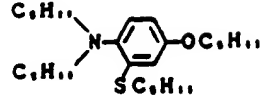
B-26



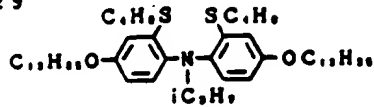
B-27



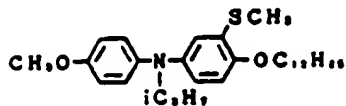
B-28



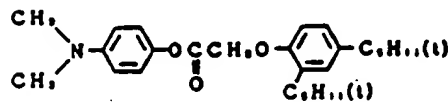
B-29



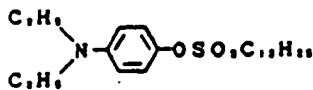
B-30



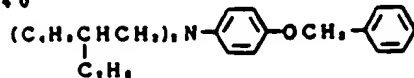
B-31



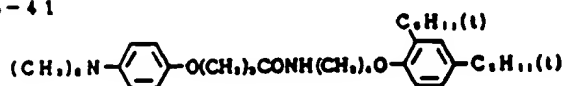
B-32



B-40

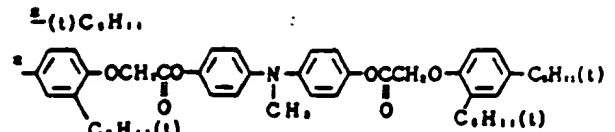


B-41

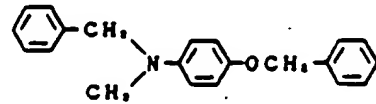


以下、一般式 [I] で示される化合物の代表的な合成例を示す。

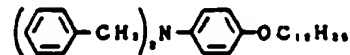
B-33



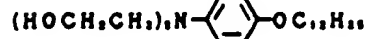
B-34



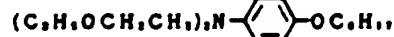
B-35



B-36



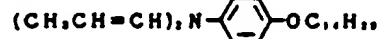
B-37



B-38



B-39



以下、一般式 [I] で示される化合物の代表的な合成例を示す。

合成例 1 (例示化合物 (B-1) の合成)

9-ニトロフェノキシベンゼン 21.5g を酢酸エチル溶液中、Pd/C で還元し、濾過後、酢酸エチルを減圧蒸留で除去し、ブタノール-水の 1:1 の混合溶液中 500cc と炭酸カリウム 30g を加えた。攪拌状態でアチルプロマイド 41.1g を 10 分間で添加し、さらに 6 時間濾過した。反応液を水洗し、有機層を減圧蒸留した。精製はカラムクロマトグラフィーで行ない、無色結晶 12g を得た。

この物質を FD マススペクトル及び NMR で測定したところ目的物と同一のものであることが確認された。

合成例 2 (例示化合物 (B-10) の合成)

9-ニトロデシルオキシベンゼン 30.7g を酢酸エチル溶液中、Pd/C で還元し、濾過後、酢酸エチルを減圧蒸留で除去し、ブタノール-水の 1:1 混合溶液中 500cc と炭酸カリウム 30g を加えた。攪拌状態で、アチルプロマイド 41.1g を 10

分間で蒸留し、さらに6時間還流した。反応液を水洗し、有機層を減圧蒸留した。残留物はカラムクロマトグラフィーで行ない、無色油状物18gを得た。

この物質をFDマスペクトル及びNMRで測定したところ、目的物と同一のものであることが確認された。

本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の使用量は、  
本発明のマゼンタカプラーに対して5～300モル  
%が好ましく、より好ましくは10～200モル%  
である。

本発明のマゼンタカプラーと本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤は同一層中で用いられるのが好ましいが、感カプラーが存在する層に隣接する層中に該安定化剤を用いてもよい。

本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤等の親水性化合物は、固相分散法、ラテックス分散法、水中油濁型乳化分散法等種々の方法を用いてハロゲン化銀写真感光材料へ添加することができる。例えば水中油濁型乳化分

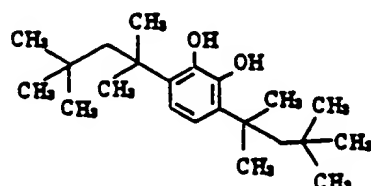
散法は、マゼンタカプラー等の親水性添加物を通常、沸点約 150℃ 以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じて低沸点、及び／または水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加すればよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の他に更に特願昭 61-188344号明細書の第 106～120頁に記載されているマゼンタ色素顔料安定化剤、即ち、同明細書の一般式〔ⅩⅤ〕で表わされるフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物を併用することゝできる。

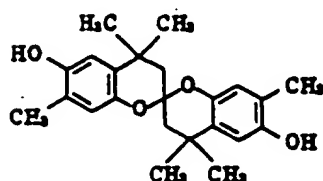
以下、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤に併用して好ましいフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物の具体例を示す。

以牙白

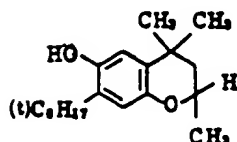
PH - 1



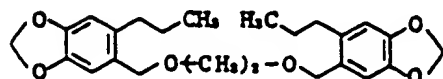
PH - 2



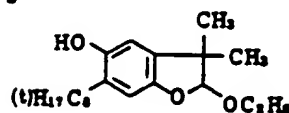
PH - 3



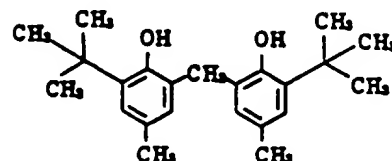
PH - 4



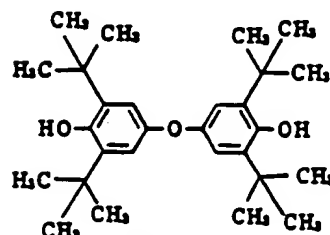
PH - 5



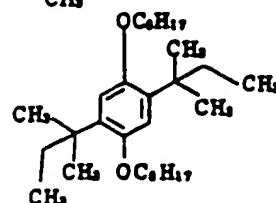
PH - 6



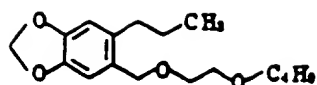
PH - 7



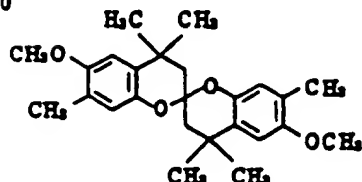
PH - 8



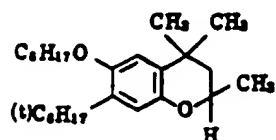
PH - 9



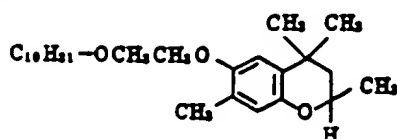
PH - 10



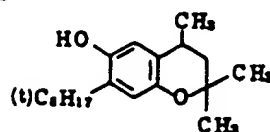
PH - 11



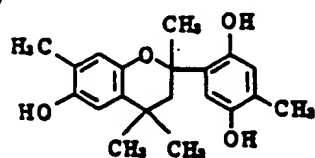
PH - 12



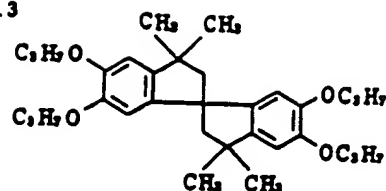
PH - 17



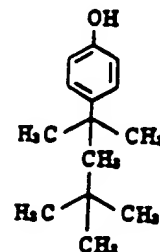
PH - 18



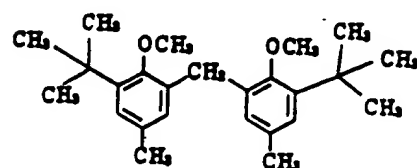
PH - 13



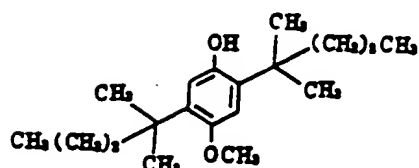
PH - 14



PH - 15



PH - 16



このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤に対して 200モル%以下が好ましく、より好ましくは 140モル%以下の量で使用するものである。

適量の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤と併用した場合は、併用による相乗効果が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印画紙などに適用することができるが、とりわけ直接感質用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に発現される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、減色染色再現を行うために、通常は写真用カラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各カラーを含有するハロゲン化銀

以下省略

乳剤ならびに非感光性層が支持体上に適宜の厚さ及び層順で積層した構造を有しているが、該厚さ及び層順は重点性能、使用目的によって適宜変更しても良い。

イエローカブラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許 2,875,057号、同 3,265,506号、同 3,408,194号、同 3,551,155号、同 3,582,322号、同 3,725,072号、同 3,891,445号、西独特許 1,547,868号、西独出願公開 2,219,917号、同 2,261,361号、同 2,414,006号、英国特許 1,425,020号、特公昭51-10783号、特開昭47-26133号、同48-73147号、同 51-102636号、同 50-6341号、同 50-123342号、同 50-130442号、同51-21827号、同50-87650号、同52-82424号、同 52-115219号などに記載されたものである。

シアンカブラーとしては、フェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。その具体例は、米国特許 2,369,929号、同 2,434

,272号、同 2,474,293号、同 2,521,908号、同 2,895,826号、同 3,034,892号、同 3,311,476号、同 3,458,315号、同 3,476,563号、同 3,583,971号、同 3,591,383号、同 3,767,411号、同 4,004,929号、西独特許出願 (O L S) 2,414,830号、同 2,454,329号、特開昭48-59838号、同51-26034号、同 48-5055号、同 51-146828号、同52-69624号、同52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤（以下本発明のハロゲン化銀乳剤という。）には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感される。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、色カブリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ポリマーラテックス、紫外線吸収剤、ホルマリンスカベンジャー、媒染剤、現像促進剤、現像遅延剤、蛍光増白剤、マット剤、潤滑剤、帯電防止剤、界面活性剤等を任意に用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、種々のカラー現像処理を行うことにより画像を形成することができる。

#### 〔発明の具体的効果〕

本発明のマゼンタカブラーとマゼンタ色素画像安定化剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料によれば、従来、特に光、熱、湿度に対し堅牢度が小さいマゼンタ色素画像の堅牢性を向上させ、具体的には、光に対する、褪色、光、熱、湿度に対する未見色部のＹースティンの発生が良好に防止されるものである。

以下に説明する

#### 〔発明の具体的実施例〕

以下実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

#### 実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に、ゼラチン（15.0mg/100cm<sup>2</sup>）、下記に示すマゼンタカブラー（1）（6.0mg/100cm<sup>2</sup>）を2.5-3-terp-オクチルハイドロキノン（0.8mg/100cm<sup>2</sup>）と共にクラブチルフタレート（5.0mg/100cm<sup>2</sup>）に溶解し乳化分散した後、臭化銀乳剤（臭化銀80モル%、塩化銀塩 3.8mg/100cm<sup>2</sup>）と混合し塗布、乾燥して試料1を得た。

上記試料1にマゼンタ色素画像安定化剤として、比較化合物-1をマゼンタカブラーと等モル添加した試料2を得た。

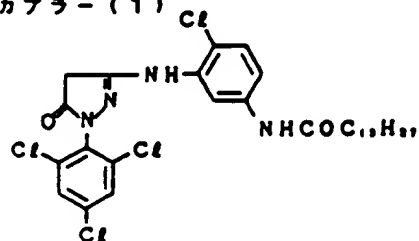
上記試料1に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤3-10をカブラーと等モル添加して試料3を得た。

上記試料1のマゼンタカブラーを本発明のマゼンタカブラー例示No. 9、20、46（塩化銀

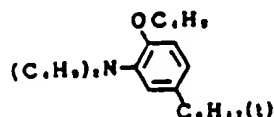
量 2.3g/100cc) に、それぞれ代えた以外は同様にして試料 No. 4、7、10 を得た。

上記試料 4、7、10 において、それぞれ前記マゼンタ色素顔料安定化剤として比較化合物-1 をカプラーと等モル添加してそれぞれ試料 5、8、11 を得、さらに比較化合物-1 に代えて、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤 B-10 をカプラーと等モル添加してそれぞれ試料 6、9、12 を得た。

#### 比較カプラー (1)



比較化合物 (1)



以下参照

#### 〔漂白定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	120 g
メタ亜硫酸ナトリウム	15 g
無水亜硫酸ナトリウム	3 g
EDTA 第2鉄アンモニウム塩	65 g

水を加えて 1 l とし、pH を 6.7 ~ 6.8 に調整。

上記で処理された試料 1 ~ 10 を濃度計 (小西六写真工業株式会社製 KD-7R 型) を用いて濃度を以下の条件で測定した。

上記各処理試料をキセノンフェードメーターに 14 日間照射し、色素顔料の耐光性と未見色部の Y-ステインを調べる一方、各試料を 60℃、80% RH の高温、高湿の雰囲気下に 14 日間放置し、色素顔料の耐湿性と未見色部の Y-ステインを調べた、得られた結果を第 1 表に示す。

但し、色素顔料の耐光性、耐湿性の各項目の評価は以下の通りである。

#### 〔残存率〕

初濃度 1.0 に対する耐光、耐湿試験後の色素残留パーセント。

上記で得た試料を常法に従って光学顕微鏡を通して露光後、次の工程で処理を行った。

〔処理工程〕	処理温度	処理時間
発色調整	33℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
水洗	33℃	3分
乾燥	50~80℃	2分

各処理液の成分は以下の通りである。

#### 〔発色調整液〕

ベンツルアルコール	12 ml
ウエチレングリコール	10 ml
炭酸カリウム	25 g
臭化ナトリウム	0.6 g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5 g
N-エチル-N-β-メタンスルホン アミドエチル-3-メチル-4- アミノアニリン硫酸塩	4.5 g
水を加えて 1 l とし、NaOH により pH 10.2 に調整。	

#### 〔YS〕

耐光、耐湿試験後の Y-ステインの濃度から、耐光、耐湿試験前の Y-ステインの濃度を差し引いた値。

第 1 表

試料番号	カプラー	色素顔料 安定化剤	耐光性		耐湿性	
			残存率	YS	残存率	YS
1 (比較)	比較カプラー (1)	-	35%	0.60	88%	0.53
2 (比較)	比較カプラー (1)	比較化合物 - 1	38	0.51	89	0.56
3 (比較)	比較カプラー (1)	B-10	46	0.52	95	0.51
4 (比較)	9	-	22	0.06	100	0.07
5 (比較)	9	比較化合物 - 1	57	0.10	102	0.08
6 (本発明)	9	B-10	75	0.05	101	0.06
7 (比較)	20	-	30	0.06	102	0.06
8 (比較)	20	比較化合物 - 1	65	0.06	100	0.07
9 (本発明)	20	B-10	79	0.05	99	0.07
10 (比較)	46	-	15	0.06	100	0.09
11 (比較)	46	比較化合物 - 1	52	0.11	97	0.10
12 (本発明)	46	B-10	72	0.07	100	0.08

第1表から明らかなように、本発明のカプラーを使用して作製された試料4、7、10は従来の4当量型の3-アニリノ-5-ピラズロン型カプラーを使用して作成された試料1に比べ、耐光、耐熱試験でY-ステインが極めて発生しにくいことがわかるが、光により容易に褪色してしまうことがわかる。試料5、8、11は、本発明のカプラーに比較化合物-1を併用して作製された試料であるが、これにより確かに光による色素画像の褪色は改良されるが耐光試験でのY-ステインを改良することはできない。

一方、本発明のカプラーと色素画像安定化剤を用いて作製された試料6、9、12では、光、熱、湿度に対する耐性試験で色素画像の褪色が小さく、また未見色部のY-ステインもほとんど発生しないことがわかる。これは従来の4当量型の3-アニリノ-5-ピラズロン型カプラーと比較または本発明の色素画像安定化剤とのいずれの組み合わせ(試料2、3)でも出来なかったことである。

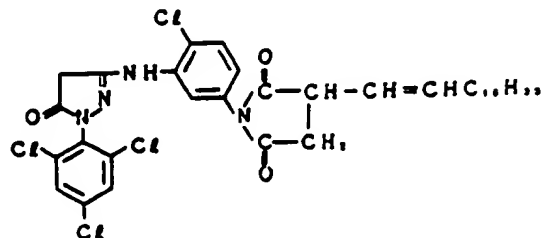
#### 実施例2

第2表

試料番号	カプラー	色素画像安定化剤	耐光性	
			残存率	YS
13(比較)	比較カプラー(2)	B-10	49	0.55
14(比較)	比較カプラー(2)	B-12	45	0.54
15(比較)	比較カプラー(2)	PH-8	60	0.55
16(比較)	比較カプラー(2)	PH-10	61	0.61
17(比較)	18	PH-8	54	0.13
18(比較)	18	PH-10	56	0.14
19(比較)	29	PH-8	62	0.16
20(比較)	29	PH-10	63	0.15
21(本発明)	18	B-1	74	0.06
22(本発明)	18	B-10	75	0.06
23(本発明)	29	B-10	76	0.05
24(本発明)	29	B-12	74	0.06
25(本発明)	29	B-23	77	0.06
26(本発明)	29	B-10	79	0.08
		PH-8		
27(本発明)	29	B-10	82	0.10
		PH-10		
28(本発明)	29	B-10	82	0.10
		PH-13		

カプラーとマゼンタ色素画像安定化剤を第2表に示す組み合わせで、実施例1と全く同じように塗布し、試料13~28を作製した。試料13~28を実施例1に記載された方法で処理した。更にこれらの試料を実施例1と同様に耐光性試験を施して第2表に示す結果を得た。

#### 比較カプラー(2)



以下略

(第2表において、試料26、27および28にはモル比でB-10とPH化合物を2:1の割合で用い、色素画像安定化剤の総量は他の試料に用いた色素画像安定化剤と同じモル数である。)

第2表から明らかなように、従来の4当量型の3-アニリノ-5-ピラズロン型カプラーに本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を併用した場合(試料13、14)及び本発明のカプラーに従来のよく用いられているマゼンタ色素画像安定化剤を併用した場合(試料17、18、19、20)では、耐光試験での褪色、未見色部のY-ステインを改良することはできず、本発明のカプラーと本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を併用することによりはじめて前記した改良項目をすべてを達成できることがわかる。

また、本発明のカプラーに本発明の色素画像安定化剤及び従来の色素画像安定化剤を併用した場合(試料26、27、28)では、耐光試験でのY-ステインは若干増加するが残存率においては併用による相乗効果が明白らに認められる。

## 実施例3

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体面から順次塗設し、多色用ハロゲン化銀写真感光材料を作成し、試料29を得た。

## 第1層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエローカプラーとして $\alpha$ -ピバロイル- $\alpha$ -(2,4-ジオキソ-1-ベンズルイミダゾリオン-3-イル)-2-クロロ-5-[ $\gamma$ -(2,4-ジ- $\gamma$ -アミルフェノキシ)ブチルアミド]アセトアニリドを8.8mg/100c $\mu$ 、青感性塩化銀乳剤(臭化銀85モル%含有)を墨に換算して3.2mg/100c $\mu$ 、 $\gamma$ -ブチルфтаレート(3.5mg/100c $\mu$ )及びゼラチンを13.5mg/100c $\mu$ の塗布付着となるように塗設した。

## 第2層：中間層

2,5- $\gamma$ - $\gamma$ -オクチルハイドロキノンを0.5mg/100c $\mu$ 、 $\gamma$ -ブチルфтаレート(0.5mg/100c $\mu$ )及びゼラチンを9.0mg/100c $\mu$ となる様に塗設した。

ンを11.5mg/100c $\mu$ となる様に塗設した。

## 第6層：中間層

第4層と同じ。

## 第7層：保護層

ゼラチンを8.0mg/100c $\mu$ となる様に塗設した。

上記試料29において、第3層に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を第3表に示すような割合で添加し、他層試料30~38を作成し、実施例1と同様に露光し、処理した後、耐光試験(キセノンフェードメータに20日間照射した)を行った。結果を併せて第3表に示した。

第3表

試料番号	色素画像安定化剤	添加量 モル%/カプラー	マゼンタ色素 画像耐光残存率
29(比較)	-	-	21%
30(本発明)	B-25	50	57
31(本発明)	B-25	100	76
32(本発明)	B-25	150	81
33(本発明)	B-39	50	62
34(本発明)	B-39	100	75
35(本発明)	B-39	150	83
36(本発明)	B-40	50	55
37(本発明)	B-40	100	71
38(本発明)	B-40	150	80

## 第3層：緑感性ハロゲン化銀乳剤層

前記マゼンタカプラー例示No.25を3.5mg/100c $\mu$ 、緑感性塩化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を墨に換算して2.5mg/100c $\mu$ 、 $\gamma$ -ブチルфтаレートを3.0mg/100c $\mu$ 、及びゼラチンを12.0mg/100c $\mu$ となる様に塗設した。

## 第4層：中間層

紫外線吸収剤の2-(2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5- $\gamma$ -ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールを2.5mg/100c $\mu$ 、 $\gamma$ -ブチルфтаレートを3.0mg/100c $\mu$ 、2,5- $\gamma$ - $\gamma$ -オクチルハイドロキノンを0.5mg/100c $\mu$ 及びゼラチン12.0mg/100c $\mu$ となる様に塗設した。

## 第5層：赤感性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカプラーとして2-[ $\alpha$ -(2,4-ジ- $\gamma$ -ベンチルフェノキシ)ブタンアミド]-4,6-ジクロロ-5-エチルフェノールを4.2mg/100c $\mu$ 、赤感性塩化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を墨に換算して3.0mg/100c $\mu$ 、トリクレシルフォスフェートを3.5mg/100c $\mu$ 及びゼラチ

この結果から、本発明の色素画像安定化剤は、本発明のマゼンタカプラーの色素画像安定化に有効であり、その結果は添加量を増す程大きくなる。さらに、本発明の試料ではマゼンタ色素の強色が極めて小さく、全体のカラー写真感光材料としてのイエロー、シアンのカプラーとでカラーバランスが良く、色再現性の極めて良好なものであることがわかる。

また、試料31における本発明の色素画像安定剤B-25を、B-2、B-3、B-7、B-9、B-16、B-20、B-24、B-27、B-31、B-35にそれぞれ置きかえて同様に試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色素の強色が極めて小さく全体のカラー写真材料としてのカラーバランスが良く、色再現性が良好であり、本発明の色素画像安定剤が有効に作用していることがわかった。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫